NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH CHỐNG TẠO CẶN CỦA CATION Zn^{2+} TRONG MÔI TRƯỜNG DUNG DỊCH ETHYLENE GLYCOL-NƯỚC

Nguyễn Ngọc Sơn*, Nguyễn Thị Hương, Nguyễn Đình Dương, Nguyễn Việt Hưng

Tóm tắt: *Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu khả năng chống tạo cặn của ion Zn^{2+} trong môi trường dung dịch ethylen glycol (EG). Nghiên cứu tiến hành với nồng độ ion Zn^{2+} từ 0 ppm đến 12 ppm. Kết quả nghiên cứu điện hóa cho thấy, sự ion Zn^{2+} với nồng độ 8 ppm cho hiệu quả ức chế sự tạo cặn tốt nhất. Phổ tổng trở điện hóa chỉ ra rằng sự có mặt của ion Zn^{2+} làm hạn chế sự tạo thành lớp cặn có độ dẫn kém trên bề mặt điện cực.*

Từ khóa: Ethylene glycol; Chất ức chế tạo cặn; Phương pháp điện hóa.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước với các đặc tính ưu việt như nhiệt dung riêng cao, độ dẫn nhiệt lớn, độ nhớt thấp là tác nhân làm mát tuyệt vời. Tuy nhiên do khả năng làm việc ở nhiệt độ thấp rất hạn chế nên chúng thường được một lượng nhất định EG như là một phụ gia chống đông. Dung dịch EG này được sử dụng rất phổ biến trong các ứng dụng làm mát từ quy mô nhỏ đến lớn [1]. Có hai vấn đề lớn phải kể đến đối với các hệ thống làm mát bằng nước hoặc các hệ làm mát trên cơ sở nước, đó là ăn mòn và tạo cặn.

Sự tạo cặn là quá trình lắng đọng, kết tủa của một số loại muối hòa tan trong nước khi hàm lượng của chúng vượt quá nồng độ bão hòa trong một số điều kiện nhất định như sự thay đổi về pH, nhiệt độ,... Hiện tượng này xảy ra trong hệ thống làm mát gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến quá trình làm việc của hệ thống. Chúng làm giảm hiệu quả trao đổi nhiệt, nghiêm trọng hơn nữa, chúng có thể gây tắc hệ thống. Trong hầu hết các hệ thống làm mát bằng nước, cặn được tạo thành từ một số loại muối của canxi hoặc magie. Trong đó, phổ biến nhất là cặn bám được tạo bởi muối cacbonat của canxi. $CaCO_3$ kết tủa thành ba dạng tinh thể khác nhau: (a) dạng cacite với tinh thể hình lập phương, (b) dạng aragonite với tinh thể hình kim hoặc hình hoa lơ và dạng vaterite với tinh thể hình sáu cạnh. Trong đó, dạng calcite và aragonit có độ bền cao hơn và thường là thành phần chính trong cặn carbonat [2].

Có những phương pháp khác nhau để ngăn chặn quá trình tạo cặn, chúng được phân thành 2 nhóm chính: sử dụng phụ gia hóa học và sử dụng các kỹ thuật vật lý như điện trường, từ trường [3, 4], sóng âm [5],... Trong đó, phương pháp sử dụng phụ gia hóa học tỏ ra ưu việt và được quan tâm hơn cả. Trong số này, có một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng ion Zn^{2+} với hàm lượng rất nhỏ (2-4 ppm) có hiệu quả chống tạo cặn tốt trong môi trường nước tuần hoàn, nước biển.

Động học quá trình tạo cặn trong điều kiện thực tế là một quá trình kéo dài. Do đó, để nghiên cứu về hiện tượng này có thể sử dụng một số kỹ thuật để tăng tốc quá trình tạo cặn. Về bản chất chung của các kỹ thuật này là tạo môi trường thuận lợi (pH cao) cục bộ tại bề mặt kim loại để tạo kết tủa. Để đạt được điều này, có thể sử dụng hóa chất (phương pháp hóa học) hoặc sử dụng phương pháp điện hóa (tạo phản ứng điện hóa sinh ra nhóm hydroxyl OH^- ngay tại bề mặt điện cực). Trong đó, phương pháp điện hóa nò do Lesdion [6] và nhóm nghiên cứu của mình đề xuất là được ưa chuộng hơn cả.

Trong nghiên cứu này, đặc tính chống tạo cặn của ion Zn^{2+} trong dung dịch 40% ethylene glycol và 60% nước cứng theo khối lượng đã được nghiên cứu bằng các kỹ thuật điện hóa.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các loại hoá chất được sử dụng là các hoá chất tinh khiết, dùng trong nghiên cứu: NaCl, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, $CaCl_2.2H_2O$, $Zn(NO_3).6H_2O$, KCl ethylene glycol được mua từ hãng Macklin (Trung Quốc) và Merck (Đức).

Nước dùng cho pha chế sử dụng nước khử ion có độ dẫn không quá 1 µS/cm.

Thiết bị phân tích điện hóa đa năng Autolab PGSTAT 302N được điều khiển bằng phần mềm Nova 2.1.4 tại Viện Hóa học-Vật liệu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu

- Pha chế dung dịch EG/HW: Dung dịch EG sử dụng trong nghiên cứu có hàm lượng 40% EG và 60% nước cứng (HW) theo khối lượng. Nước cứng được chuẩn bị từ nước khử ion có hòa tan các muối có thành phần như trong bảng 1. Dung dịch thử gồm dung dịch EG/HW có bổ sung lượng dung dịch muối $Zn(NO_3)$ phù hợp để đạt được các nồng độ ion Zn^{2+} theo mong muốn. Ngoài ra, mẫu đối chứng không có tác nhân tạo cặn cũng được chuẩn bị, trong đó thành phần của HW như trong bảng 1 ngoại trừ không có mặt của muối $CaCl_2$.

Bảng 1. *Thành phần nước cứng nhân tạo (HW).*

Hóa chất	Na_2SO_4	NaCl	$NaHCO_3$	$CaCl_2$	KCl
Hàm lượng, g/L	4,09	24,53	0,201	1,16	0,695

- Mẫu kim loại nghiên cứu: mẫu hợp kim đồng đỏ C11000 được chế tạo thành điện cực tròn, đường kính 0,5 cm, được hàn với dây dẫn và đổ nhựa epoxy bao quanh và mặt sau. Bề mặt điện cực được đánh bóng bằng giấy nhám có kích thước mịn dần từ 1.200-2.000. Sau mỗi lần khảo sát, điện cực đồng được đánh bóng bằng giấy nhám 2000 và rửa sạch bằng nước cất trước khi tiến hành các khảo sát tiếp theo.

2.2.2. Phương pháp điện hóa

Các phương pháp nghiên cứu điện hóa được thực hiện trên thiết bị Autolab PGSTAT 302N với bộ 3 điện cực: điện cực tham chiếu(RE) Ag/AgCl; điện cực đối (CE) Pt và điện cực làm việc (WE) làm từ hợp kim đồng C11000. Trong nghiên cứu này, đặc tính chống tạo cặn được nghiên cứu bằng nhóm phương pháp điện hóa gồm 2 kỹ thuật: (1) kỹ thuật quét dòng thế để xác định điện thế phù hợp cho quá trình gia tốc tạo cặn; (2) kỹ thuật đo dòng-thời gian dùng để xác định sự thay đổi về dòng đáp ứng tại điện thế mà sự tạo cặn diễn ra mạnh mẽ nhất. Các thông số đo trong kỹ thuật này như sau:

- Kỹ thuật quét dòng-thế: quét dòng-thế được thực hiện với tốc độ quét 10 mV/s, khoảng quét từ 0 đến -2,5 V so với thế RE.

- Kỹ thuật đo dòng-thời gian (chronoaperometry): Kỹ thuật này áp dụng từ kết quả quét dòng-thế, xác định được thế điện cực phù hợp. Thế này được áp dụng lên điện cực làm việc để ghi lại dòng đáp ứng trên điện cực này theo thời gian đến khi đạt dòng bão hòa.

- Phương pháp đo phổ tổng trở (EIS): Phổ tổng trở được ghi lại ngay sau khi đo dòng-thời gian để đánh giá sự tạo lớp lắng-kết tủa trên bề mặt điện cực. Phương pháp này được thực hiện với điện thế xoay chiều hình sin, biên độ 10 mV, khoảng quét từ 100 kHz đến 100 mHz.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả quét dòng-thế

Đồ thị quét dòng-thế của dung dịch EG/HW được thể hiện như trong hình 1. Kết quả đồ thị, có thể phân chia quá trình điện hóa thành 5 vùng khác nhau tương ứng. Trong đó:

- *Vùng A*: Tại đây, dòng tăng theo biên độ thế áp vào điện cực. Tại vùng này xảy ra phản ứng khử oxy hòa tan trong nước theo phản ứng (1) [7]:

$$H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (1)$$

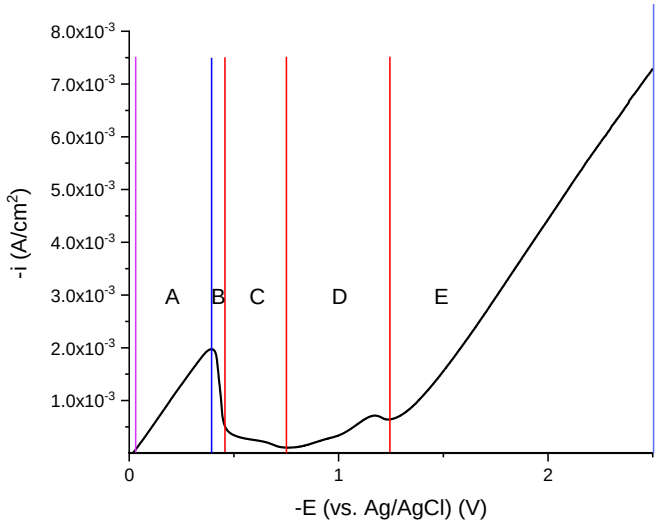
- *Vùng B*: trong vùng này, có sự suy giảm nhanh về dòng. Điều này có thể được giải thích bởi ngoài phản ứng khử nước (1) làm pH tăng (do sinh ra nhóm hydroxyl OH^-), xảy ra đồng thời quá

trình tạo kết tủa $CaCO_3$ theo phản ứng (2) và (3) [8, 9]. Trong đó, phản ứng (3) diễn ra mạnh mẽ, tạo thành lớp cặn $CaCO_3$ không dẫn điện trên bề mặt điện cực gây ra sự suy giảm đột ngột của dòng.

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (2)$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_{3(s)} \quad (3)$$

- *Vùng C*: Có sự suy giảm nhẹ của dòng trong vùng này. Chúng gần như ổn định và duy trì ở mức rất thấp. Có thể thấy Trong vùng này vừa xảy ra quá trình khử nước theo phản ứng (1) và quá trình tạo kết tủa theo phản ứng (2) và (3). Tuy nhiên, hai quá trình này gần như cân bằng với nhau nên ít gây ra sự thay đổi về dòng.



Hình 1. *Đồ thị dòng-thế của dung dịch EG/HW.*

- *Vùng D*: Bắt đầu có sự tăng nhẹ về dòng. Nguyên nhân có thể do ngoài các phản ứng tạo căn (2) và (3) cón có quá trình ngược lại làm tan kết tủa. Điều này có thể được giải thích là do quá trình khử nước trong điều kiện thiếu oxy (lượng oxy hòa tan trong nước đã cạn kiệt do tham gia phản ứng (1)) như trong phản ứng (4) [7]. Mặc dù quá trình này tạo OH^- làm tăng pH, là điều kiện thuận lợi để tạo kết tủa. Tuy nhiên, phản ứng này cũng kèm theo quá trình giải phóng một lượng lớn khí H_2. Sự giải phóng khí khỏi bề mặt vừa đẩy ion OH^- ra xa bề mặt điện cực, vừa làm cho cặn kết tủa bị bong khỏi bề mặt điện cực. Giải phóng bề mặt điện cực khỏi cặn bám. Nhờ đó mật độ dòng lại tăng.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 4H_2 + 2OH^- \quad (4)$$

- *Vùng E*: Vùng này có sự tăng không ngừng của mật độ dòng. Tương tự như trong vùng D, tuy nhiên lúc này phản ứng khử nước (4) diễn ra rất mạnh mẽ trong khi quá trình tạo cặn bị cản trở và hầu như không diễn ra trên bề mặt điện cực (diễn ra trong lòng dung dịch).

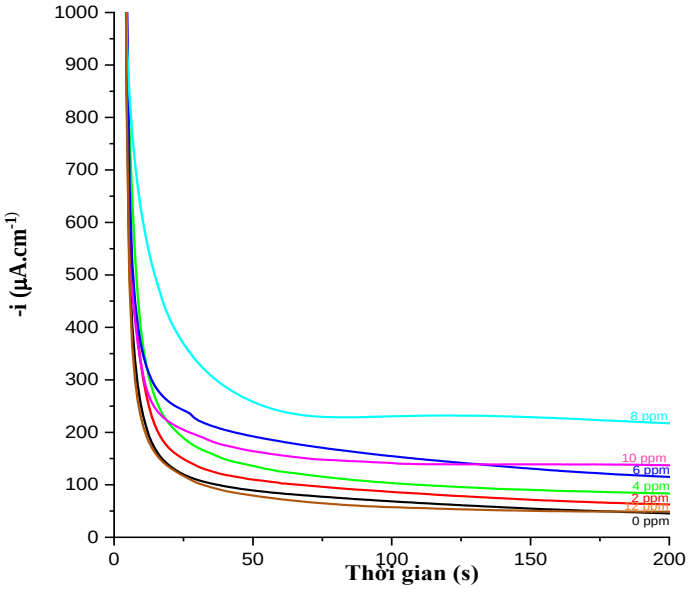
Từ các kết quả này cho thấy, để lựa chọn được thế đặt vào điện cực phù hợp cho quá trình nghiên cứu tạo cặn trên bề mặt, nên lựa chọn vùng thế để tạo điều kiện cho quá trình này diễn ra tốt nhất. Theo cách này, vùng C được lựa chọn, trong giá trị thế tại -0,75 V được lựa chọn.

3.2. Kết quả đo dòng thời gian

Bằng việc áp thế không đổi lên điện cực làm việc và đo dòng đáp ứng đi qua điện cực này, giá trị độ lớn của dòng đi qua điện cực cho phép đánh giá mức độ tạo lớp cặn không dẫn điện trên bề mặt của điện cực. Sử dụng kỹ thuật này, dung dịch EG/HW có bổ sung ion Zn^{2+} với các nồng độ: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 ppm được khảo sát.

Từ kết quả này cho thấy, độ lớn dòng đáp ứng thay đổi theo nồng độ độ ion Zn^{2+}. Khi nồng độ Zn^{2+} tăng từ 0 ppm đến 8 ppm thì dòng đáp ứng tăng. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ

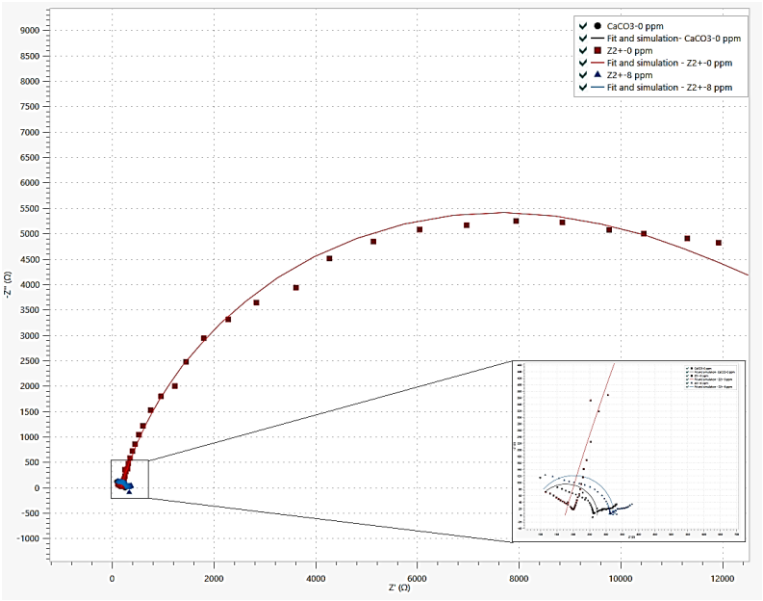
Zn^{2+} từ 8 ppm lên 12 ppm thì mật độ dòng này bắt đầu giảm. Tốc độ giảm khá nhanh. Tại nồng độ 12 ppm, đường cong dòng đáp ứng gần như trùng, thấp chí thấp hơn so với đường 0 ppm. Ngược lại, tại nồng độ 8 ppm cho dòng đáp ứng cao nhất, tức là bề mặt ít bị bám cặn nhất. Điều này cho thấy với dung dịch EG/HW nghiên cứu, nồng độ ion Zn^{2+} cho khả năng chống bán cặn tối ưu là 8 ppm.



Hình 2. *Đồ thị dòng-thời gian dung dịch EG/HW với Zn^{2+} có hàm lượng khác nhau.*

3.3. Nghiên cứu quá trình tạo cặn bằng phổ EIS

Để hiểu rõ hơn ảnh hưởng của ion Zn^{2+} trong quá trình tạo cặn $CaCO_3$ trên bề mặt điện cực, phổ EIS được ghi lại ngay sau khi đo dòng-thời gian. Phổ EIS được ghi lại trên 3 dung dịch: (1) EG/CW (tức là nước ăn mòn, không bổ sung tác nhân tạo cặn Ca^{2+}, (2) EG/HW không bổ sung ion Zn^{2+} và (3) EG/HW có bổ sung 8 ppm Zn^{2+}. Giản đồ Nyquist được thể hiện như trong hình 3.



Hình 3. *Giản đồ Nyquist của dung dịch EG/HW không có Ca^{2+}, có Ca^{2+} mà không có Zn^{2+} và có cả Ca^{2+} và Zn^{2+}.*

Từ giản đồ này cho thấy về hình dạng của chúng trong 3 trường hợp có những nét đồng dạng, đặc biệt trong trường hợp dung dịch không có Ca^{2+} và dung dịch có cả Ca^{2+} và Zn^{2+} thì hầu như hình dạng của chúng tương tựa nhau trong toàn miền quét và nhìn chung chúng có tổng trở rất bé xấp xỉ 400 Ω. Trong khi đó với dung dịch có Ca^{2+} mà không có Zn^{2+} thì chúng chỉ đồng dạng trong vùng tần số thấp. Trong khi đó vùng tần số cao xuất hiện một bán cầu lớn, cho thấy sự gia tăng mạnh mẽ của tổng trở lên đến xấp xỉ 12.000 Ω, đặc biệt phần tổng trở ảo Z'' đại diện cho các đại lượng không thuần trở. Điều này cho thấy vai trò to lớn của ion Zn^{2+} trong việc chống tạo cặn bám trên bề mặt điện cực.

Để làm mô phỏng quá trình điện hóa trên bề mặt điện cực, kết quả phổ EIS được gắn với các mạch điện tương đương. Với dạng đồ thị của 3 mẫu khảo sát đươc chia thành 2 loại: (1) có mạch tương đương như trong hình 4a gồm các mẫu EG/HW không có Ca^{2+} và EG/HW có cả Ca^{2+} và 8 ppm Zn^{2+}; (2) gồm mẫu EG/HW không có Zn^{2+} như trong hình 4b.



a) *b)*

Hình 4. *Mô hình mạch tương đương cho phổ EIS.*

Sự tương hợp giữa mô hình mạch điện sử dụng và số liệu thực tế thu được là khá tốt. Điều này phần nào được thể hiện trên giản đồ Nyquist được thể hiện trong hình 3. Từ mô hình này cho thấy với hình 4a trên bề mặt điện cực chỉ có lớp điện tích kép (đại diện bằng tụ C) và lớp oxit kim loại có điện trở R. Trong khi đó, với mô hình 4b cho thấy có sự xuất hiện của lớp màng trên bề mặt với điện trở chuyển điện tích R_p, nguyên tố Warburg (W) đặc trưng cho quá trình khuếch tán điện tích và nguyên tố pha không đổi CPE đặc trưng cho lớp điện tích kép không thuần dung.

Sử dụng các mô hình để tính được các thông số điện hoá được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2. *Kết quả mô phỏng mạch tương đương.*

	R_s	R_p	C	CPE	W
EG/CW	81,2 Ω	192 Ω	17,3 nF	-	-
EG/HW = 8 ppm Zn^{2+}	78,9 Ω	245 Ω	17,5 nF	-	-
EG/HW	75,1 Ω	13,6 kΩ	-	Y0 = 29,3 $(\mu Mho.s)^N$ N = 0,822	739 $(\mu Mho.s)^{1/2}$

Từ các kết quả trong bảng 2 cho thấy, sự tương đương của mẫu EG/HW không có Ca^{2+} và mẫu EG/HW được bổ sung Zn^{2+}. Trong khi đó mẫu EG/HW không bổ sung Zn^{2+} có sự khác biệt rõ ràng, đặc biệt giá trị trở kháng chuyển điện tích R_p rất lớn cho thấy sự hình thành lớp cặn cách điện trên bề mặt của điện cực.

4. KẾT LUẬN

Bằng cách nghiên cứu ứng dụng các kỹ thuật điện hóa thích hợp, vai trò chống tạo cặn của ion Zn^{2+} ứng dụng trong nước làm mát trên nền EG và nước đã được chứng minh. Trong điều kiện nghiên cứu, nồng độ tối ưu cho khả năng chống tạo cặn của ion Zn^{2+} là 8 ppm. Phổ tổng trở EIS cho thấy sự có mặt của ion Zn^{2+} giúp ngăn cản quá trình tạo thành lớp cặn không dẫn điện trên bề mặt của điện cực.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cấp Viện KH-CN QS thuộc Chương trình Ươm mầm: Nghiên cứu chế tạo chất tải nhiệt cho hệ làm mát mô-đun thu/phát (TRM) của rađa EL/M-2084AD thuộc tổ hợp phòng không SPYDER.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. M. Seneviratne, *"Cooling Water Systems,"* Elsevier, 2006, pp. 83-116.
[2]. R. Sabzi and R. Arefinia, *"Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater,"* Corrosion Science, vol. 153, pp. 292-300, 2019/06/01/ 2019.
[3]. A. Fathi, T. Mohamed, G. Claude, G. Maurin, and B. A. Mohamed, *"Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate,"* Water research, vol. 40, no. 10, pp. 1941-1950, 2006/05/02 2006.
[4]. F. Alimi, M. Tlili, M. B. Amor, C. Gabrielli, and G. Maurin, *"Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation,"* Desalination, vol. 206, no. 1-3, pp. 163-168, 2007.
[5]. G. J. C. Limpert and J. L. Raber, *"Tests of nonchemical scale control devices in a once-through system,"* ed, 1985.
[6]. F. Hui and J. Lédion, *"Evaluation methods for the scaling power of water,"* Eur. J. Water Qual., vol. 33, pp. 41-52, 12/01 2002.
[7]. M. Piri and R. Arefinia, *"Investigation of the hydrogen evolution phenomenon on CaCO3 precipitation in artificial seawater,"* Desalination, vol. 444, pp. 142-150, 2018/10/15/ 2018.
[8]. S. S. Xin and M. C. Li, *"Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater,"* Corrosion Science, vol. 81, pp. 96-101, 2014/04/01/ 2014.
[9]. R. Ketrane, B. Saidani, O. Gil, L. Leleyter, and F. Baraud, *"Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration,"* Desalination, vol. 249, no. 3, pp. 1397-1404, 2009/12/25/ 2009.

ABSTRACT

STUDY OF SCALING INHIBITION CHARACTERIZATION OF Zn^{2+} IN ETHYLENE GLYCOL AQUEOUS

This work presents some results in studying of scaling inhibition of ion Zn^{2+} in ethylene glycol aqueous. The studying in range of 0-12 ppm Zn^{2+}. The results show that 8 ppm concentration of Zn^{2+} ion presents the highest scaling inhibition efficient. EIS results indicate Zn^{2+} ion prevent producing poor electric conductivity layer on surface of copper electrode.

Keywords: Ethylene glycol; Scaling inhibitors; Electrochemical method.

Nhận bài ngày 14 tháng 9 năm 2021
Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 10 năm 2021

Địa chỉ: Viện Hóa học-Vật liệu.
*Email: sonhuylam293@gmail.com.